

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-191966

(43)Date of publication of application : 27.07.1990

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 01-223138

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 31.08.1989

(72)Inventor : TANIGAWA HIROHIDE  
NAKAHARA TOSHIKI  
YOSHIDA SATOSHI  
FUJIWARA MASAJI  
SAKASHITA KIICHIRO

(30)Priority

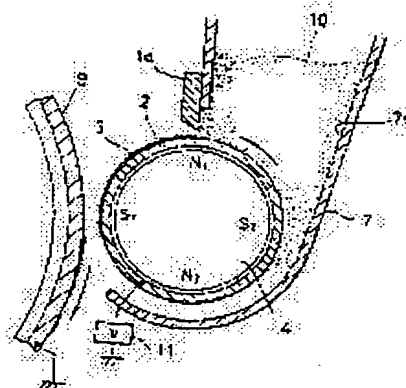
Priority number : 63215160 Priority date : 31.08.1988 Priority country : JP

## (54) DEVELOPER FOR ELECTROSTATIC CHARGE DEVELOPMENT AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To well develop digital and analog latent images with the same image forming device by selecting the particle sizes of the magnetic toner to be used and selecting the volume average grain sizes to provide a specific grain size distribution.

**CONSTITUTION:** A photosensitive body formed by using a charge generating material which consists of a compd. having spectral sensitivity in a visible light region and IR region and a charge transfer material which is matched in ionization potential and electrical potential and is excellent in residual potential and electrostatic charge characteristics and a carrier which carries the magnetic toner on the surface are disposed at a specified spacing and images are formed in a developing section by regulating the toner layer. The magnetic toner particles to be used are selected at 12 to 60piece% particles of  $\leq 5 \mu\text{m}$  diameter, 1 to 33piece% 8 to  $12.7 \mu\text{m}$ , and  $\leq 2.0 \text{vol.}\%$   $\geq 16 \mu\text{m}$ , and the grain size distribution is so adjusted that the volume average grain size of the magnetic toner is 4 to  $10 \mu\text{m}$ . The high image density is obtd. in this way and the fogging is obviated. The good expression of dots and lines is attained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平2-191966

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 G 9/087

識別記号 庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)7月27日

7144-2H G 03 G 9/08 3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全23頁)

⑮ 発明の名称 静電荷像現像用現像剤及び画像形成方法

⑯ 特 願 平1-223138

⑰ 出 願 平1(1989)8月31日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)8月31日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-215160

|         |           |                   |           |
|---------|-----------|-------------------|-----------|
| ㉑ 発 明 者 | 谷 川 博 英   | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 | キヤノン株式会社内 |
| ㉒ 発 明 者 | 中 原 俊 章   | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 | キヤノン株式会社内 |
| ㉓ 発 明 者 | 吉 田 聡     | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 | キヤノン株式会社内 |
| ㉔ 発 明 者 | 藤 原 雅 次   | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 | キヤノン株式会社内 |
| ㉕ 発 明 者 | 坂 下 喜 一 郎 | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 | キヤノン株式会社内 |
| ㉖ 出 願 人 | キヤノン株式会社  | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 |           |
| ㉗ 代 理 人 | 弁理士 豊田 善雄 | 外1名               |           |

明 細 書

1. 発明の名称

静電荷像現像用現像剤及び画像形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも2つ以上の電荷発生物質を含有しデジタル及びアナログ静電荷像を保持する電子写真用有機感光体と磁性トナーを表面に担持するトナー担持体とを現像部において一定の間隙を設けて配置し、磁性トナーをトナー担持体上に前記間隙よりも薄い厚さに規制して現像部に搬送し、現像する画像形成方法において、該磁性トナーが、5 $\mu$ m以下の粒径の磁性トナー粒子を12～60個数%含有し、8～12.7 $\mu$ mの粒径の磁性トナー粒子を1～33個数%含有し、16 $\mu$ m以上の粒径の磁性トナー粒子を2.0体積%以下で含有し、磁性トナーの体積平均粒径が4～10 $\mu$ mである粒度分布を有することを特徴とする静電荷像現像用現像剤。

(2) 少なくとも2つ以上の電荷発生物質を含有し

デジタル及びアナログ静電荷像を保持する電子写真用有機感光体と磁性トナーを表面に担持するトナー担持体とを現像部において一定の間隙を設けて配置し、磁性トナーをトナー担持体上に前記間隙よりも薄い厚さに規制して現像部に搬送し、現像する画像形成方法において、該磁性トナーが、5 $\mu$ m以下の粒径の磁性トナー粒子を12～60個数%含有し、8～12.7 $\mu$ mの粒径の磁性トナー粒子を1～33個数%含有し、16 $\mu$ m以上の粒径の磁性トナー粒子を2.0体積%以下で含有し、磁性トナーの体積平均粒径が4～10 $\mu$ mである粒度分布を有することを特徴とする画像形成方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真法、静電印刷法などにおいて形成される静電荷潜像を磁性トナーを用いて現像する工程を有する画像形成方法に関する。

〔従来の技術〕

従来より、静電潜像を形成させる方法として、原稿をハロゲンランプの如き露光手段で照射し、

反射光を静電潜像保持体上に結像させるアナログ方式と、レーザー光、LED光等を直接、静電潜像保持体上に照射し潜像を形成させるデジタル方式がある。

これらの静電潜像を現像する一成分系磁性トナーによる新規な現像方法が例えば特開昭55-18858号公報及び特開昭55-18859号公報に提案されている。この現像方法は、内部に磁石を有する円筒状のトナー担持体上に絶縁性磁性トナーを均一に塗布し、トナー担持体上のトナー層を潜像保持体に接触させることなく対向せしめ、現像部では、トナー担持体上から潜像保持体へ絶縁性磁性トナーを移行させて静電潜像を現像するものである。

現像時に、トナー担持体と潜像保持体の基板導体との間に交番電圧を印加し、トナーをトナー担持体と潜像保持体の間で往復運動させることにより地カブリのないかつ階調性の再現にすぐれ、画像端部の細りのない良好な現像を行うことができる。この現像方法でトナーは絶縁体であるため静

電氣的転写が容易である。

トナー担持体上にトナー層を形成する方法としては、トナー容器出口に塗布用のブレードを用いる方法がある。例えば第1図に示すものは、トナー担持体2に内装された固定磁石4の1つの磁極K1に対向する位置に、磁性体より成るブレード1aを設け、該磁極と磁性体ブレード間の磁力線に沿って磁性トナーを積立させ、磁性トナーの堆をブレード先端のエッジ部で切ることにより磁力の作用を利用して、トナー層の厚みを規制するものである（例えば特開昭54-43037号公報参照）。

第1図において、7はトナー10を収容した現像器、9は電子写真法に於ける感光ドラムまたは静電記録法に於ける絶縁性ドラムの如き潜像保持体（以下感光体或いは感光ドラムという）を示す。

アナログ潜像とデジタル潜像では、その形成方法が異り、これら潜像に対する現像の適切な潜像の表面電位も異なる。本発明の意図するアナログとデジタルの両現像を行ない、特に、1パスにてこの両者を行なう方法においては、従来知られ

ていない多くの問題点が存在する。

デジタル潜像は、静電潜像担持体を帯電させレーザー光の如き光源を用い照射された部分の表面電位を下げ、電位コントラストを設け、形成されるものである。この潜像を顕像化するには、どちらか一方の電位のみを現像すればよい。ところで、高電位部（ $V_H$ 部）にトナーを付着させて現像する場合が正規現像であり、低電位部を現像する場合が反転現像である。

以下には正規現像の場合について述べる。

低電位部を明部電位（ $V_L$ ）とし、高電位部を暗部電位（ $V_H$ ）として現像を行うと、 $V_L$ 部は白画像、 $V_H$ 部は黒画像として顕像化される。この現像の際 $V_H$ 部のみが現像されれば良いが、 $V_L$ 部が現像されるとかぶりとなって現われる。 $V_L$ 部は、レーザースポットの如き露光手段で表面電位を低下させるが、実際には、スポット間の電位が十分に低下せず、 $V_L$ 部の表面電位にバラツキが生じる。そのため、 $V_L$ 部に電位の高い部分が発生し、ここが現像されずじ状態のかぶりとなって顕像化される恐

れがある。一方デジタル潜像での中間調の表われ方はドット数及びライン密度で表現する。したがって、中間の電位を現像し中間調（ハーフトーン）を顕像化する必要はない。

デジタル潜像を前述した様な現像方法で顕像化するには、中間電位の階調再現性は問題とならず、 $V_H$ 部付近では十分に現像し、 $V_L$ 部付近の低電位部では現像しない磁性トナーが必要である。

従来の磁性トナーを用いた現像方法では表面電位に対する画像濃度の曲線は $V_L$ 部および $V_H$ 部付近で傾きが小さくなるという問題があった（第2図、第3図参照）。

デジタル潜像を現像する際には、 $V_L$ 部の付近の電位の高い部分が現像され、トナーがのこってしまうので、これを避ける為、第2図に示すように表面電位に対する画像濃度のカーブの傾きを大きくし、濃度曲線の影響が出ないように現像条件を設定した現像方法を用いる必要があった。（現像方法Aとする。）

一方、アナログ潜像は、静電潜像担持体を帯電

させ、原稿からの反射光を光源として用い原稿濃度に応じて表面電位を下げ電位コントラストを設定して形成させるものである。

低電位部を $V_L$ とし高電位部を $V_H$ 、中間電位部を中間調電位( $V_M$ )として現像を行うと、 $V_L$ 部は白画像、 $V_H$ 部は黒画像、 $V_M$ 部はハーフトーン画像として顕像化される。

中間調の顕像化は、表面電位によって決定されるので各々の電位を階調性良く現像する必要がある。

アナログ潜像を前述した様な現像方法で顕像化するには、中間電位の階調再現性も重要になる。従ってアナログ潜像を現像する際には、第3図に示すように表面電位に対する画像濃度曲線の傾きが小さくし、階調性が得られるように現像条件を設定した現像方法を用いる。(現像方法Bとする。)

階調再現性を向上させる為、電位-濃度の傾きを小さくすると $V_L$ 部、 $V_H$ 部に向ってすそひきが伸びるがアナログ潜像の場合、 $V_L$ 部に反射光が一樣

に照射され、電位が一定しているのでかぶりは、一般に生じにくい。

しかしながら、現像方法Bをデジタル潜像に適用すると電位-濃度の傾きの $V_L$ 付近にすそひきが生じているので $V_L$ 部にかぶりを生じる傾向がある。

一方現像方法Aをアナログ潜像に適用すると、電位-濃度の傾きが大きい為、わずかな電位の変化で濃度が大きく変わるので中間調の再現が悪くなり、ハーフトーンの階調性が得られなくなる。

従来は、アナログ潜像を形成させる為には、400~700nmの可視光で行う為、この波長域に分光感度をもつ感光ドラムが用いられている。

一方、デジタル潜像を形成させる時、半導体レーザーの如き光源で行なわれる場合には、800nm付近の赤外域に分光感度をもつ感光ドラムが用いられている。

これら両者の分光感度を持ち、かつ帯電特性、残留電位、暗減衰の如き電子写真特性が充分である感光ドラムを生成することは困難であり、これ

に適するトナーもなかったため、デジタル潜像とアナログ潜像を同一の画像形成装置で良好に現像することは、従来の画像形成方法では困難であった。

#### [発明が解決しようとする課題]

本発明の目的は、上述のごとき問題点を解決しデジタル潜像とアナログ潜像を顕像化する一成分磁性トナーによる現像方法を用いた画像形成方法及び該画像形成方法用現像剤を提供するものである。

本発明の他の目的は、デジタル潜像とアナログ潜像を同時に顕像化できる画像形成方法及び該画像形成方法用現像剤を提供するものである。

さらに本発明の他の目的は、デジタル潜像及びアナログ潜像の顕像化に於いて画像濃度が高く、かぶりがなく、ドットやラインの表現に優れた画像形成方法及び該画像形成方法用現像剤を提供するものである。

さらに本発明の他の目的は、アナログ潜像の顕像化に於いて、階調性に優れた画像形成方法及び

該画像形成方法用現像剤を提供するものである。

デジタル潜像及びアナログ潜像を形成するのに必要な、白色光から長波長光まで均一な分光感度を有し、高感度で電子写真特性の優れた感光ドラムを得ることができ、その結果、複写機とレーザープリンタ双方の複合機能を取り入れた画像形成装置を提供することが可能となった。本発明は、デジタル潜像をかぶりなく現像し、アナログ潜像を階調性よく現像し、それぞれの潜像を顕像化できる画像形成方法を提供するものである。

#### [課題を解決するための手段及び作用]

本発明は、少なくとも2つ以上の電荷発生物質を含有しデジタル及びアナログ静電荷像を保持する電子写真用有機感光体と磁性トナーを表面に担持するトナー担持体とを現像部において一定の間隔を設けて配置し、磁性トナーをトナー担持体上に前記間隔よりも薄い厚さに規制して現像部に搬送し、現像する画像形成方法に使用される現像剤であり、該磁性トナーが、5 $\mu$ m以下の粒径の磁性トナー粒子を12~60個数%含有し、8~12.7 $\mu$ mの

粒径の磁性トナー粒子を1～33個数%含有し、 $15\mu\text{m}$ 以上の粒径の磁性トナー粒子を2.0体積%以下で含有し、磁性トナーの体積平均粒径が4～ $10\mu\text{m}$ である粒度分布を有することを特徴とする静電荷像現像用現像剤に関する。

本発明は、少なくとも2つ以上の電荷発生物質を含有しデジタル及びアナログ静電荷像を保持する電子写真用有機感光体と磁性トナーを表面に担持するトナー担持体とを現像部において一定の間隔を設けて配置し、磁性トナーをトナー担持体上に前記間隔よりも薄い厚さに規制して現像部に搬送し、現像する画像形成方法において、該磁性トナーが、 $5\mu\text{m}$ 以下の粒径の磁性トナー粒子を12～80個数%含有し、 $8\sim 12.7\mu\text{m}$ の粒径の磁性トナー粒子を1～33個数%含有し、 $15\mu\text{m}$ 以上の粒径の磁性トナー粒子を2.0体積%以下で含有し、磁性トナーの体積平均粒径が4～ $10\mu\text{m}$ である粒度分布を有することを特徴とする画像形成方法に関する。

本発明に係る静電荷像保持体は、導電体基体上に少なくとも電荷発生物質と電荷輸送物質とを含有する感光層を有する有機光導電性感光体に於いて電荷発生物質として少なくとも2種の化合物を含有する感光体を使用することを特徴とする。

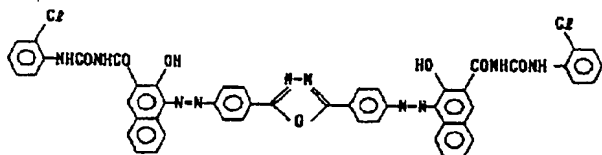
可視光領域( $400\text{nm}\sim 700\text{nm}$ )に分光感度をもつ化合物及び赤外領域( $700\text{nm}\sim 900\text{nm}$ )に分光感度をもつ化合物とで形成された電荷発生物質と、イオン化ポテンシャル及び電気的ポテンシャルが整合し、感度、残留電位、帯電特性に優れた電荷輸送物質を用いた有機光導電性感光体は、可視光から半導体レーザー光まで分光感度をもつ静電荷像保持体として使用することができる。

このような静電荷像保持体を用いることにより、原稿台からの白色反射光でのアナログ画像と、半導体レーザー等からのレーザー光でのデジタル画像を静電荷像保持体に形成することができる。

可視光領域に分光感度を有する化合物と、赤外領域に分光感度をもつ化合物は、重量比で5/1～1/5、好ましくは3/1～1/3の割合で混合するのが良い。

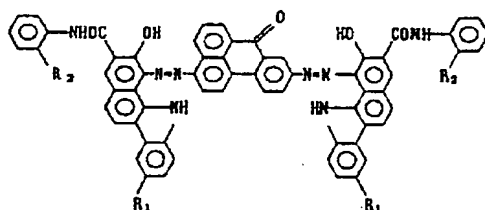
電荷発生物質としては、短波長側に吸収ピークを有するビスアゾ系顔料と、長波長側に吸収ピークを有するビスアゾ系顔料との組合せが挙げられる。

短波長側に吸収ピークを有するビスアゾ系顔料としては、オキサジアゾール環を中心骨格とするビスアゾ系顔料が挙げられる。例えば、下記構造式(1)を有するビスアゾ系化合物が挙げられる。



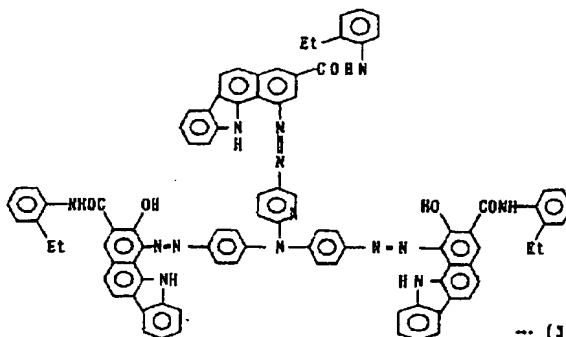
… (1)

長波長側に吸収ピークを有するビスアゾ系顔料としては、ベンズアンスロン環を中心骨格とするビスアゾ系顔料またはジフェニル-ピリジン-2-イルアミンを中心骨格とするビスアゾ系顔料が挙げられる。例えば、下記構造式(2) or (3)を有するビスアゾ系顔料が挙げられる。



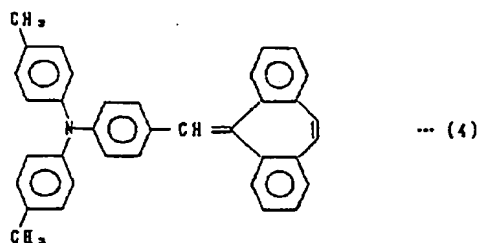
… (2)

$R_1: \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$   
 $R_2: \text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}_3$



… (3)

電荷輸送物質としては、下記構造式(4)を有するトリフェニルアミン系化合物がある。



5  $\mu\text{m}$ 以下の粒径の磁性トナー粒子を12~80個数%含有し、8~12.7 $\mu\text{m}$ の粒径の磁性トナー粒子を1~33個数%含有し、18 $\mu\text{m}$ 以上の粒径の磁性トナー粒子を2.0体積%以下で含有し、磁性トナーの体積平均粒径が4~10 $\mu\text{m}$ である粒度分布を有する磁性トナーを、表面に担持するトナー担持体を現像部において一定の間隔を設けて配置し、磁性トナーをトナー担持体上に前記間隔よりも薄い厚さに規制して現像部に搬送し、潜像を現像する現像方法により、前述したデジタル潜像、アナログ潜像を忠実に顕像化し、かぶりのない高濃度の画像を与えることができる。

に、画像のかぶりを生ずる成分として、積極的に減少することが必要であると考えられていた。

しかしながら、本発明者らの検討によれば、5  $\mu\text{m}$ 以下の磁性トナー粒子が高品質な画質を形成するための必須の成分であることが判明した。

例えば、0.5 $\mu\text{m}$ ~30 $\mu\text{m}$ にわたる粒度分布を有する磁性トナーを用いて、感光体上の表面電位を変化し、多数のトナー粒子が現像され易い大きな現像電位コントラストから、ハーフトーンへ、さらに、ごくわずかのトナー粒子しか現像されない小さな現像電位コントラストまで、感光体上の表面電位を変化させた潜像を現像し、感光体上の現像されたトナー粒子を集め、トナー粒度分布を測定したところ、8  $\mu\text{m}$ 以下の磁性トナー粒子が多く、特に5  $\mu\text{m}$ 以下の磁性トナー粒子が多いことが判明した。現像にもっとも通じた5  $\mu\text{m}$ 以下の粒径の磁性トナー粒子が感光体の潜像の現像に円滑に供給される場合に、潜像に忠実であり、潜像からはみ出すことなく、真に再現性の優れた画像がえられ

本発明に係る磁性トナーは、感光体上に形成された潜像の細線に至るまで、忠実に再現することが可能であり、網点およびデジタルのようなドット潜像の再現にも優れ、階調性及び解像性にすぐれた画像を与えることができる。さらに、コピーまたはプリントアウトを続けた場合でも高画質を保持し、かつ、高濃度の画像の場合でも、従来の磁性トナーより少ないトナー消費量で良好な現像をおこなうことが可能であり、経済性および、複写機またはプリンター本体の小型化にも利点を有するものである。

本発明に係る磁性トナーにおいて、このような効果が得られる理由は、必ずしも明確でないが、以下のように推定される。

本発明の磁性トナーにおいては、5  $\mu\text{m}$ 以下の粒径の磁性トナー粒子が12~80個数%であることが一つの特徴である。従来、磁性トナーにおいては5  $\mu\text{m}$ 以下の磁性トナー粒子は、帯電量コントロールが困難であったり、磁性トナーの流動性を損ない、トナー飛散して機軸を汚す成分とされ、さら

るものである。

本発明の磁性トナーにおいては、8~12.7 $\mu\text{m}$ の範囲の粒子が1~33個数%であることが一つの特徴である。これは、前述のごとく、5  $\mu\text{m}$ 以下の粒径の磁性トナー粒子の存在の必要性和関係があり、5  $\mu\text{m}$ 以下の粒径の磁性トナー粒子は、潜像を厳密に覆い、忠実に再現する能力を有するが、潜像自身において、その周囲のエッジ部の電界強度が中央部よりも高く、そのため、潜像内部がエッジ部より、トナー粒子ののりがうすくなり、画像濃度が薄く見えることがある。特に、5  $\mu\text{m}$ 以下の磁性トナー粒子は、その傾向が強い。しかしながら、本発明者らは、8~12.7 $\mu\text{m}$ の範囲のトナー粒子を1個数%~33個数%含有させることによって、この問題を解決し、さらに鮮明にできることを知見した。8~12.7 $\mu\text{m}$ の粒径の範囲のトナー粒子が5  $\mu\text{m}$ 以下の粒径の磁性トナー粒子に対して、適度にコントロールされた帯電量をもつためと考えられるが、潜像のエッジ部より電界強度の小さい内側に供給されて、エッジ部に対する内側のト

ナー粒子ののりの少なさを補って、均一なる現像画像が形成され、その結果、高い濃度で解像性及び階調性の優れたシャープな画像が提供されるものである。

また、 $16\mu\text{m}$ 以上の粒径の磁性トナー粒子については、 $2.0$  体積%以下にし、できるだけ少ないことが好ましい。

従来の観点とは全く異なった考え方によって、本発明に係る磁性トナーは従来の問題点を解決し、最近の厳しい高画質への要求にも耐えることを可能としたものである。

本発明の構成について、さらに詳しく説明をする。

$5\mu\text{m}$ 以下の粒径の磁性トナー粒子が全粒子数の $17\sim 60$ 個数%であることが良く、好ましくは $25\sim 50$ 個数%が良く、さらに好ましくは $30\sim 50$ 個数%が良い。 $5\mu\text{m}$ 以下の粒径の磁性トナー粒子が $17$ 個数%未満であると、高画質に有効な磁性トナー粒子が少なく、特に、コピーまたはプリントアウトをつづけることによってトナーが使われるに従

い、有効な磁性トナー粒子成分が減少して、本発明で示すところの磁性トナーの粒度分布のバランスが悪化し、画質がしだいに低下してくる。 $60$ 個数%を超えると、磁性トナー粒子相互の凝集状態が生じやすく、本来の粒径以上のトナー塊となるため、荒れた画質となり、解像性を低下させ、潜像のエッジ部と内部との濃度差が大きくなり、中ぬけ気味の画像となりやすい。

$8\sim 12.7\mu\text{m}$ の範囲の粒子が $1\sim 33$ 個数%であることが良く、好ましくは $8\sim 20$ 個数%が良い。 $33$ 個数%より多いと、画質が悪化すると共に、必要以上の現像(トナーののりすぎ)が起こり、トナー消費量の増大をまねく。一方、 $1$ 個数%未満であると、高画像濃度が得られにくくなる。

$16\mu\text{m}$ 以上の粒径の磁性トナー粒子が $2.0$  体積%以下であることが良く、さらに好ましくは $1.0$  体積%以下であり、さらに好ましくは $0.5$  体積%以下である。 $2.0$  体積%より多いと、細線再現における妨げになるばかりでなく、転写において、感光体上に現像されたトナー粒子の層厚面に $16\mu\text{m}$ 以

上の粗めのトナー粒子が突出して存在することで、トナー層を介した感光体と転写紙間の微妙な密着状態を不規則なものとして、転写条件の変動をひきおこし、転写不良画像を発生する要因となる。磁性トナーの体積平均径は $4\sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $4\sim 9\mu\text{m}$ であり、この値は先にのべた各構成要素と切りはなして考えることはできないものである。体積平均粒径 $4\mu\text{m}$ 未満では、グラフィック画像の如き画像面積比率の高い用途では、転写紙上のトナーののり量が少なく、画像濃度の低いという問題点が生じやすい。これは、先に述べた潜像におけるエッジ部に対して、内部の濃度が下がる理由と同じ原因によると考えられる。体積平均粒径 $10\mu\text{m}$ を超えると、では解像度が良好でなく、複写の初めは良くとも使用をつづけていると画質低下を発生しやすい。

本発明の特徴とする特定の粒度分布をもった磁性トナーを用いた現像方法で得られる表面電位に対する画像濃度の傾きは第4図に示すようになる。

第4図からも明らかな様に、適度な傾きをもっている為、アナログ潜像を電位に応じて忠実に顕像化するのでハーフトーン再現に階調性をもった画像を得ることができる。 $V_1$ 部から $V_2$ 部への切れがよく、デジタル潜像に於いてもかぶりを生じない。 $V_2$ 部から $V_3$ 部への切れもよく、アナログ潜像、デジタル潜像に於いて十分な画像濃度が得られ、濃度ムラを生じることもない。本発明のような特定の粒度分布を有する磁性トナーは、後述する如く、潜像に対してのりが良く、しかも均一にのり、また潜像の電位に応じて一定の磁性トナーが現像されるので、 $V_1$ から $V_2$ 、また、 $V_2$ から $V_3$ への変化の切れがよく、かぶりがなく高画像濃度でありしかもハーフトーンの階調再現性に優れた画像を得ることができる。

現像工程に使用される磁性トナーは、潜像の電位と画像濃度との関係において、第4図の如き条件を満足する現像特性を有することが好ましい。

具体的には、目視でカブリが確認できる潜像電



位と画像濃度0.2に達するまでの潜像電位との差( $V_{L-N}$ )が100 V以下であり;

画像濃度が0.2~0.8の範囲において、潜像電位差10V当り画像濃度の変化量( $D_N$ )が0.11未満(好ましくは0.10未満)であり;

画像濃度1.2の潜像電位と、画像濃度1.3以上の画像濃度(または、画像濃度1.2以上の最高画像濃度)に達するまでの潜像電位との差( $V_{H-P}$ )が100 V以下であり;

目視でカブリが確認できる潜像電位と、画像濃度1.3以上の画像濃度(または、画像濃度1.2以上の最高画像濃度)に達するまでの潜像電位との差( $V_{L-P}$ )が400 V以下(さらに好ましくは、350 V以下、特に好ましくは300 V以下)である、現像特性を磁性トナーを有する現像手段が満足していることが好ましい。

本発明において、黒画像部の潜像電位( $V_0$ )は、絶対値で550~750 V(好ましくは、600~700 V)が好ましい。

測定装置としてはコールターカウンターTA-II

型(コールター社製)を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス(日科機製)及びCX-1パーソナルコンピュータ(キヤノン製)を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1% NaCl水溶液を調製する。測定法としては前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤(好ましくはアルキルベンゼンスルホン塩基)を0.1~5mg加え、さらに測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、前記コールターカウンターTA-II型により、アバチャーとして100  $\mu$ アバチャーを用いて、個数を基準として2~40  $\mu$ の粒子の粒度分布を測定し、本発明に係るところの値を求めた。

本発明に係る磁性トナーに使用される結着樹脂としては、オイル塗布する装置を有する加熱加圧ローラ定着装置を使用する場合には、下記トナー用結着樹脂が例示される。

例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレンおよびそ

の置換体の単重合体; スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン系共重合体; ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂が使用できる。

オイルを殆ど塗布しない加熱加圧ローラ定着方式においては、トナー像支持体部材上のトナー像の一部がローラに転移するいわゆるオフセット現象、およびトナー像支持体部材に対するトナーの密着性が重要な問題である。より少ない熱エネルギーで定着するトナーは、通常保存中もしくは現像器中でブロッキングもしくはケーキングし易い性質があるので、同時にこれらの問題も考慮しなければならない。これらの現象にはトナー中の結着樹脂の物性が最も大きく関与している。さらに、本発明者らの研究によれば、トナー中の磁性体の含有量を減らすと、定着時にトナー像支持体部材に対するトナーの密着性は良くなるが、オフセットが起こり易くなり、ブロッキングもしくはケーキングも生じ易くなる。本発明においてオイルを殆ど塗布しない加熱加圧ローラ定着方式を用いる時には、結着樹脂の選択がより重要である。好ましい結着樹脂としては、架橋されたスチレン系共重合体もしくは架橋されたポリエステルがある。

スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体：マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルのような二重結合を有するジカルボン酸およびその置換体：塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルのようなビニルエステル類；エチレン、プロピレン、ブチレンのようなエチレン系オレフィン類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンのようなビニルケトン類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルのようなビニルエーテル類；が例示される。これらのビニル単量体が単独もしくは

2つ以上用いられる。

ここで架橋剤としては主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられる。ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどのような芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンの如きジビニル化合物；および3個以上のビニル基を有する化合物が例示される。これら架橋剤は単独もしくは混合物として用いられる。架橋剤は、モノマー100重量部当り、0.01~5重量部使用するのが好ましい。

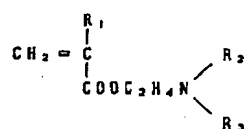
加圧定着方式を用いる場合には、圧力定着トナー用結着樹脂の使用が可能であり、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチレン、ポリウレタンエラストマー、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合

体、アイオノマー樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、線状飽和ポリエステル、パラフィンがある。

本発明中の田性トナーには荷電制御剤をトナー粒子に配合（内添）、またはトナー粒子と混合（外添）して用いることが好ましい。荷電制御剤によって、現像システムに応じた最適の荷電量コントロールが可能となり、特に本発明では粒度分布と荷電とのバランスをさらに安定したものとする事が可能である。正荷電制御剤としては、ニグロシンおよび脂肪酸金属塩によるニグロシン変成物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレーートの如き四級アンモニウム塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイドの如きジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレーートの如きジオルガノスズボレートが例示される。これらは、単独である

いは2種類以上組合せて用いることができる。これらの中でも、ニグロシン系化合物、四級アンモニウム塩の如き荷電制御剤が特に好ましく用いられる。

#### 一般式



〔式中、 $R_1$ はHまたは $CH_3$ を示し、 $R_2$ および $R_3$ は置換または未置換のアルキル基（好ましくは、 $C_1 \sim C_4$ ）を示す。〕

で表わされるモノマーの単重合体；または前述したようなスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどの重合性モノマーとの共重合体を正荷電性制御剤として用いることができる。この場合これらの荷電制御剤は、結着樹脂（の全部または一部）としての作用をも有する。

上述した荷電制御剤（結着樹脂としての作用を

有しないもの)は、微粒子状として用いることが好ましい。この場合、この荷電制御剤の個数平均粒径は、具体的には、 $4\mu\text{m}$ 以下(更には $3\mu\text{m}$ 以下)が好ましい。

トナーに内添する際、このような荷電制御剤は、結着樹脂100重量部に対して0.1~20重量部(更には0.2~10重量部)用いることが好ましい。

本発明に係る磁性トナーは、必要に応じて種々の添加剤を内添あるいは外添混合してもよい。着色剤としては従来より知られている染料、顔料が使用可能であり、通常、結着樹脂100重量部に対して0.5~20重量部使用しても良い。他の添加剤としては、例えばステアリン酸亜鉛の如き滑剤；酸化セリウム、炭化ケイ素の如き研磨剤；例えばコロイダルシリカ、酸化アルミニウムの如き流動性付与剤またはケーキング防止剤；例えばカーボンブラック、酸化スズの如き導電性付与剤がある。

熱ロール定着時の離型性を良くする目的で低分

子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス、サゾールワックス、パラフィンワックス等のワックス状物質を結着樹脂を基準にして0.5~5wt%程度磁性トナーに加えることも本発明の好ましい形態の1つである。

さらに本発明に係る磁性トナーは、着色剤の役割を兼ねても良いが、磁性材料を含有している。本発明の磁性トナー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイト、 $\gamma$ -酸化鉄、フェライト、鉄過剰型フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属との合金およびその混合物が挙げられる。

これらの強磁性体は平均粒径が $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 程度のものが好ましい。磁性トナー中に含有させる量としては樹脂成分

100重量部に対し50~120重量部、好ましくは樹脂成分100重量部に対し85~110重量部である。

本発明に係る静電荷像現像用磁性トナーを作製するには磁性粉及びビニル系、非ビニル系の熱可塑性樹脂、必要に応じて着色剤としての顔料又は染料、荷電制御剤、その他の添加剤等をボールミルの如き混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融、捏和及び絞肉して樹脂類中に顔料又は染料を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉砕及び厳密な分級をおこなって本発明に係るところの磁性トナーを得ることが出来る。

他には、結着樹脂溶液中に構成材料を分散した後、噴霧乾燥することによりトナーを得る方法；あるいは結着樹脂を構成すべき単量体に所定の材料を混合して乳化懸濁液とした後に、重合させてトナーを得る重合合法トナー製造法；あるいはコア材、シェル材から成るいわゆるマイクロカプセルトナーにおいて、コア材あるいはシェル材、ある

いはこれらの両方に所定の材料を含有させる方法；等の方法が応用できる。

本発明に係る磁性トナーは、摩擦帯電量の絶対値が $5\sim 20\mu\text{C/g}$ (好ましくは、 $7\sim 15\mu\text{C/g}$ )である様な摩擦帯電特性を有するのが好ましい。

磁性トナーの摩擦帯電特性は、25℃、50~60%RHの環境下に1番放置された磁性トナー10gと200~300メッシュ(ティラー)に主体粒度(200メッシュバス~300メッシュオン)を持つ、樹脂で被覆されていないキャリア鉄粉(例えば、日本鉄粉社製EFV200/300)90gとを前記環境下でおよそ200c.c.の容積を持つポリエチレン製容器中で十分に(手で持って上下におよそ50回振とうする)混合し、400メッシュスクリーンを有するアルミニウム製のセルを用いて通常のブローオフ法により、磁性トナーのトリボ電荷量を測定することによって、判定される。

本発明に係る磁性トナーの真密度は $1.45\sim 1.70\text{g/cm}^3$ であることが好ましく、さらに好ましくは $1.50\sim 1.65\text{g/cm}^3$ である。この範囲におい

て、本発明の特定の粒度分布を有する磁性トナーは、高画質および耐久安定性という点で最も効果を発揮する。磁性トナーの真密度が1.45より小さいと、磁性トナー粒子そのものの重さが軽すぎて反転かぶりおよびトナー粒子ののりすぎによる細線のつぶれ、飛びちり、解像力の悪化が発生しやすくなる。磁性トナーの真密度1.70より大きいと画像濃度がうすく、細線のとぎれなど鮮鋭さの欠けた画像となり、相対的に磁気力も大きくなるため、トナーの種も長くなったり分枝状になったりしやすく、この場合、潜像を現像したとき画質を乱し粗れた画像となりやすい。

磁性トナー真密度の測定は、いくつかの方法で行うことができるが、本発明では、微粉体を測定する場合、正確かつ簡便な方法として次の方法を採用した。

ステンレス製の内径10mm、長さ約5cmのシリンダーと、その中に密着挿入できる外径約10mm、高さ5mmの円盤(A)と、外径約10mm、長さ約8cmのピストン(B)を用意する。シリンダーの底に円盤

(A)を入れ、次いで測定サンプル約1gを入れ、ピストン(B)を静かに押し込む。これに油圧プレスによって400kg/cm<sup>2</sup>の力を加え、5分間圧縮したものをとり出す。この圧縮サンプルの重さを秤量(mg)しマイクロメーターで圧縮サンプルの直径(Dcm)、高さ(Lcm)を測定し、次式によって真密度を計算する。

$$\text{真密度 (g/cm}^3\text{)} = \frac{W}{\pi \times \left(\frac{D}{2}\right)^2 \times L}$$

さらに良好な現像特性を得るために、本発明の磁性トナーは、残留磁化 $\sigma_r$ が1~5emu/g、好ましくは2~4.5emu/gであり、飽和磁化 $\sigma_s$ が20~40emu/gであり、抗磁力 $H_c$ が40~100エスレッド(Ö.)の磁気特性を満足することが好ましい。(いずれも測定磁場は1KÖ.である)

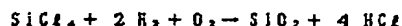
本発明に係る磁性トナーにはシリカ微粉末を内添あるいは外添混合しても良いが、外添混合することがより好ましい。本発明の特徴とするような粒度分布を有する磁性トナーでは、比表面積が従

来のトナーより大きくなる。摩擦帯電のために磁性トナー粒子と、内部に磁界発生手段を有した円筒状の導電性スリーブ表面と接触せしめた場合、従来の磁性トナーよりトナー粒子表面とスリーブとの接触回数は増大し、トナー粒子の摩耗が発生しやすくなる。本発明に係る磁性トナーと、シリカ微粉末を組み合せるとトナー粒子とスリーブ表面の間にシリカ微粉末が介在することで摩耗は著しく軽減される。これによって、磁性トナーの長寿命化がはかれると共に、安定した帯電性も維持することができ、長期の使用にもより優れた磁性トナーを有する現像剤とすることが可能である。

シリカ微粉体としては、乾式法および湿式法で製造したシリカ微粉体をいずれも使用できるが、耐フィルムニング性、耐久性の点からは乾式法によるシリカ微粉体を用いることが好ましい。

ここで言う乾式法とは、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成するシリカ微粉体の製造法である。例えば四塩化ケイ素ガスの酸素水素中

における熱分解酸化反応を利用する方法で、基礎となる反応式は次の様なものである。



この製造工程において例えば、塩化アルミニウム又は、塩化チタンの如き他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いる事によってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得る事も可能であり、それらも包含する。

本発明に用いられる、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体としては、例えば、以下の様な商品名で市販されているものがある。

|            |        |
|------------|--------|
| AEROSIL    | 130    |
| (日本アエロジル社) | 200    |
|            | 300    |
|            | 380    |
|            | OX50   |
|            | TT600  |
|            | MOX80  |
|            | MOX170 |

Ca-O-Sil

(CABOTO Co. 社)

Wacker HDR N 20

(WACKER-CHEMIE GMBH 社)

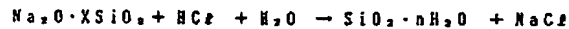
D-C Fine Silica

(ダウコーニング Co. 社)

Fransol

(Fransil 社)

一方、本発明に用いられるシリカ微粉体を程式法で製造する方法は、従来公知である種々の方法が適用できる。たとえば、ケイ酸ナトリウムの酸による分解、一般反応式で下記に示す。



その他、ケイ酸ナトリウムのアンモニア塩類ま

COK84

M-5

MS-7

MS-75

HS-5

EK-5

V15

N20E

T30

T40

たはアルカリ塩類による分解、ケイ酸ナトリウムよりアルカリ土類金属ケイ酸塩を生成せしめた後、酸で分解しケイ酸とする方法、ケイ酸ナトリウム溶液をイオン交換樹脂によりケイ酸とする方法、天然ケイ酸またはケイ酸塩を利用する方法などがある。

ここでいうシリカ微粉体には、無水二酸化ケイ素(シリカ)、その他、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸亜鉛などのケイ酸塩をいずれも適用できる。

程式法で合成された市販のケイ酸微粉体としては、例えば、以下のような商品名で市販されているものがある。

|               |       |
|---------------|-------|
| カーブレックス       | 塩野義製薬 |
| ニーブシール        | 日本シリカ |
| トクシール、ファインシール | 徳山曹達  |
| ビタシール         | 多木製肥  |
| シルトン、シルネックス   | 水沢化学  |
| スターシール        | 神島化学  |

ヒメジール

愛媛薬品

サイロイド

富士デビソン化学

Hi-sil (ハイシール)

Pittsburgh Plate Glass. Co

(ピッツバーグ プレート グラス)

Durosil (ドゥロシール)

Ultorasil (ウルトラシール)

Fillstoff-Gesellschaft Marquart

(フュールストップ・ゲゼールシャフト  
マルクォルト)

Manosil (マノシール)

Hardman and Holden

(ハードマン アンド ホールデン)

Hoesch (ヘッシュ)

Chemische Fabrik Hoesch K-G

(ヒュミッシュ・ファブリーク・ヘッシュ)

Sil-Stone (シルストーン)

Stoner Rubber Co. (ストーナー ラバー)

Nalco (ナルコ)

Nalco Chem. Co. (ナルコ ケミカル)

Quso (クソ)

Philadelphia Quartz Co.

(フィラデルフィア クォーツ)

Imasil (イムシル)

Illinois Minerals Co.

(イリノイス ミネラル)

Calcium Silikat (カルシウム シリカート)

Chemische Fabrik Hoesch. K-G

(ヒュミッシュ・ファブリーク・ヘッシュ)

Calzil (カルジル)

Fillstoff-Gesellschaft Marquart

(フュールストップ・ゲゼールシャフト  
マルクォルト)

Fortafil (フォルタフィル)

Imperial Chemical Industries. Ltd.

(インペリアル ケミカル インダスト  
リーズ)

Microcal (マイクロカル)

Joseph Grosfelds &amp; Sons Ltd.

(ジョセフ クロスフィールド アンド  
サンズ)

Vulkasil (ブルカジール)

Farbenfabriken Bryer. A.-G.

(ファルベンファブリーケンバーヤー)

Tufkalt (タフニット)

Durham Chemicals. Ltd.

(ドゥルハム ケミカルズ)

シルモス

白石工業

スターレックス

神島化学

## フリコシル、多木製肥

上記シリカ微粉体のうちで、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上（特に $50\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ ）の範囲内のものが良好な結果を与える。磁性トナー100重量部に対してシリカ微粉体0.01～8重量部、好ましくは0.1～5重量部使用するのが良い。

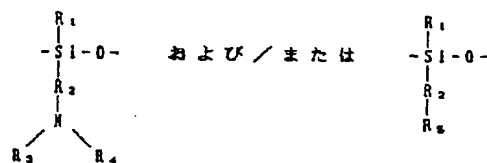
本発明に係る磁性トナーのように正荷電性磁性トナーとして用いる場合には、トナーの摩耗防止のために添加するシリカ微粉体としても、負荷電性であるよりは、正荷電性シリカ微粉体を用いた方が帯電安定性を損うこともなく、好ましい。

正荷電性シリカ微粉体を得る方法としては、上述した未処理のシリカ微粉体を、側鎖に窒素原子を少なくとも1つ以上有するオルガノ基を有するシリコンオイルで処理する方法、あるいは窒素含有のシランカップリング剤で処理する方法、またはこの両方で処理する方法がある。

本発明において正荷電性シリカとは、ブローオフ法で測定した時に、鉄粉キャリアーに対しブラ

スのトリが電荷を有するものをいう。

シリカ微粉体の処理に用いる、側鎖に窒素原子を有するシリコンオイルとしては、少なくとも下記式で表わされる部分構造を具備するシリコンオイルが使用できる。

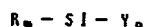


（式中、 $R_1$ は水素、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基を示し、 $R_2$ はアルキレン基またはフェニレン基を示し、 $R_3$ および $R_4$ は水素、アルキル基、またはアリール基を示し、 $R_5$ は含窒素複素環基を示す）

上記アルキル基、アリール基、アルキレン基、フェニレン基は窒素原子を有するオルガノ基を有していても良いし、また帯電性を損わない範囲で、ハロゲン等の置換基を有していても良い。シ

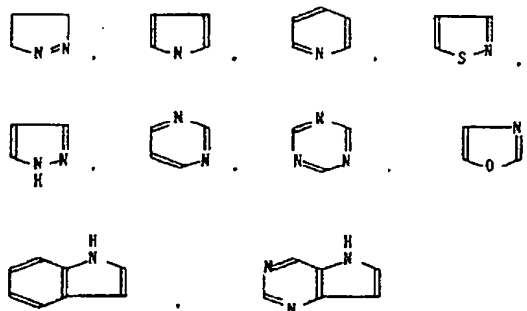
リコンオイルは、シリカ100重量部に対して0.1～100重量部使用するのが好ましい。

本発明で用いる含窒素シランカップリング剤は、一般に下記式で示される構造を有する。

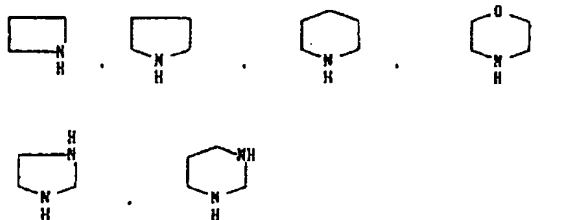


（ $R$ は、アルコキシ基またはハロゲンを示し、 $Y$ はアミノ基または窒素原子を少なくとも1つ以上有するオルガノ基を示し、 $m$ および $n$ は1～3の整数であって $m+n=4$ である。）

窒素原子を少なくとも1つ以上有するオルガノ基としては、有機基を置換基として有するアミノ基または含窒素複素環基または含窒素複素環基を有する基が例示される。含窒素複素環基としては、不飽和複素環基または飽和複素環基があり、それぞれ公知のものが適用可能である。不飽和複素環基としては、例えば下記のものが例示される。



飽和複素環基としては、例えば下記のものが例示される。



本発明に使用される複素環基としては、安定性を考慮すると五員環または六員環のものが良い。

そのような処理剤の例としてはアミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、モノブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジオクチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルモノメトキシシラン、ジメチルアミノフェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシリル- $\gamma$ -プロピルフェニルアミン、トリメトキシシリル- $\gamma$ -プロピルベンジルアミンがある。さらに含窒素複素環基としては前述の構造のものが使用でき、そのような化合物の例としては、トリメトキシシリル- $\gamma$ -プロピルピペリジン、トリメトキシシリル- $\gamma$ -プロピルモルホ

リン、トリメトキシシリル- $\gamma$ -プロピルイミダゾールがある。含窒素シランカップリング剤は、シリカ100重量部に対して0.1~100重量部使用するのが好ましい。

これらの処理された正荷電性シリカ微粉体の適用量は、正荷電性磁性トナー100重量部に対して、0.01~8重量部のときに効果を発揮し、特に好ましくは0.1~5重量部添加した時に優れた安定性を有する正の帯電性を示す。添加形態については好ましい態様を述べれば、正荷電性磁性トナー100重量部に対して、0.1~3重量部の処理されたシリカ微粉体がトナー粒子表面に付着している状態にあるのが良い。前述した未処理のシリカ微粉体も、これと同様の適用量で用いることができる。

本発明に用いられるシリカ微粉体は、必要に応じてシランカップリング剤または疎水化の目的で有機ケイ素化合物の如き処理剤で処理されていても良い。そのような処理剤としては、例えばヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメ

チクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アシルジメチルクロロシラン、アシルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロムメチルジメチルクロロシラン、 $\alpha$ -クロロエチルトリクロロシラン、 $\beta$ -クロロエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、および1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し、末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のSiに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサンがある。これら1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。上述の疎水化処理剤は、シリカ100重量部当り、0.1~100重量部使

用することが好ましい。

本発明に係る磁性トナーにおいて、フッ素含有重合体の微粉末を内添あるいは外添混合してもよい。フッ素含有重合体微粉末としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライドおよびテトラフルオロエチレン-ビニリデンフルオライド共重合体の微粉末がある。特に、ポリビニリデンフルオライド微粉末が流動性および研磨性の点で好ましい。トナーに対する添加量は0.01~2.0 wt%、特に0.02~1.0 wt%が好ましい。

特に、シリカ微粉末と上記微粉末と組み合わせ外添混合した磁性トナーにおいては、理由は明確ではないが、トナーに付着したシリカの存在状態を安定化せしめ、付着したシリカがトナーから遊離して、トナー摩耗やスリーブ汚損への効果が減少するようなことがなくなり、かつ、帯電安定性をさらに増大することが可能である。

本発明において現像工程を実施するために用いることができる具体的な装置の一例を第5図に示

す。

本発明に係る磁性トナーは、円筒スリーブの如きトナー担持体から感光体の如き潜像担持体へトナーを飛翔させながら潜像を現像する方法に適用するのが好ましい。磁性トナーは主にスリーブ表面との接触によってトリボ電荷が付与され、スリーブ表面上に薄層状に塗布される。磁性トナーの薄層の厚さは現像領域における感光体とスリーブとの間隙よりも薄く形成される。感光体上の潜像の現像に際しては、感光体とスリーブとの間に交互電界を印加しながらトリボ電荷を有する磁性トナーをスリーブから感光体へ飛翔させるのが良い。

交互電界としては、パルス電界、交流バイアスまたは交流と直流バイアスが相乗されたものが例示される。

第5図の現像装置において、例えば本発明に係るトナー担持体たる非磁性スリーブ2-1として直径50mmのステンレススリーブ(SUS 304)を用い、スリーブ内のマグネット4の磁極 $N_1 = 850$ ガ

ウス、 $N_2 = 500$  ガウス、 $S_1 = 650$  ガウス、 $S_2 = 500$  ガウスとし、ブレード1aには磁性体である鉄を用い、ブレード1aとスリーブ2-1の間隙は250  $\mu$ 、トナー10は本発明に係る磁性トナー、バイアス電源11としてはACにDCを重ねさせたものを用い、 $V_{pp} = 1200$  V、 $f = 800$  (Hz)、 $DC = +100$  Wとした装置が挙げられる。またスリーブ2と潜像保持体9との最短距離を300  $\mu$ と設定したものを挙げる事ができる。

本発明の画像形成方法で表面に磁性トナーを担持するトナー担持体に於いてトナー担持体表面が不定形粒子によるサンドブラスト処理により、特定の凹凸状態の凹凸粗面となしたものをを用いることにより、そのトナー担持体表面に一樣均一なムラのない、長期に渡って常に、良好なトナーコート状態を維持する事が出来る。その目的とする表面は、トナー担持体の表面が全域にわたって、微細な無数の切り込み或いは突起がランダムな方向に構成されている態様のものである。

しかしながら、かかる特定の表面状態を有する

トナー担持体を用いる現像装置では、適用する磁性トナーによっては、トナーまたはトナー中の成分が、該表面に付着し、トナー担持体表面への汚染が起こり、その結果、初期画像の濃度低下が生じることがある。

これは、トナー中の成分が、トナー担持体表面の凸部の斜面及び凹部に付着する為、磁性トナー粒子の帯電不良が生じ、トナー層の電荷量が低下によって生ずるものである。

磁性トナー担持体への汚染を防止あるいは、低減させる方法として、トナー担持体の表面をより平滑にする方法が良い。

本発明に係る現像方法の磁性トナー担持体においては、その表面が複数の球状痕跡窪みによる特定の凹凸を形成している場合には、該表面にトナー成分が付着しにくくなり、長期にわたって汚染の防止または低減することができ、磁性トナーをトナー担持体に均一にトナーコートさせる性能としても優れていた。

このような表面形状を呈したトナー担持体は摩

擦帯電付与能力にも優れており、本発明に係る磁性トナーの摩擦帯電能力を十分に引き出し、帯電性を安定化させることができる。

従って、静電潜像の電位に対する追従性はさらに向上し、ハーフトーンに対する階調性に優れ、きめのこまかいしっとりとした画像が得られる。 $V_L$ 部への電位-濃度曲線の切れもよくなり、かぶりに対してより効果がある。

トナー担持体を以下スリーブと称する。

複数の球状痕跡窪みによる凹凸を形成した表面を有するスリーブ表面状態を得る方法としては、定形粒子によるブラスト処理方法が使用出来る。定形粒子としては、例えば、特定の粒径を有するステンレス、アルミニウム、鋼鉄、ニッケル、真鍮の如き金属からなる剛体球またはセラミック、プラスチック、グラスビーズの如き剛体球を使用することができる。特定の粒径を有する定形粒子を用いて、スリーブ表面をブラスト処理することにより、ほぼ同一の直径Rの複数の球状痕跡窪みを形成することができる。



スリーブ表面の複数の球状微粉の直径  $R$  は  $20 \sim 250 \mu\text{m}$  が好ましく、より好ましくは  $30 \sim 200 \mu\text{m}$  であり、直径  $R$  が  $20 \mu\text{m}$  以下であると、磁性トナー中の成分による、汚染を増す傾向にあり、逆に直径  $R$  が  $250 \mu\text{m}$  以上であると、スリーブ上のトナーコートが均一性が低下する傾向にある。従って、スリーブ表面のプラスト処理時に使用する定形粒子も、直径が  $20 \sim 250 \mu\text{m}$  のものが良い。さらに、スリーブ表面の凹凸のピッチ  $P$  及び表面粗さ  $d$  は、スリーブの表面を微小表面粗さ計（発売元小坂研究所等）を使用して測定し、表面粗さ  $d$  は JIS 10 点平均あらさ (RZ)「JIS B 0601」によるものである。

第 6 図に示すように、断面曲線から基準長さ  $L$  だけ抜き取った部分の平均線に平行な直線で高い方から 3 番目の山頂を通るものと、深い方から 3 番目の谷底を通るものの、2 直線の間隔をマイクロメータ ( $\mu\text{m}$ ) で表わしたもので、基準長さ  $L = 0.25 \text{mm}$  とする。ピッチ  $P$  は凸部が両側の凹部に対して  $0.1 \mu$  以上の高さのものを、一つの山と

して数え基準長さ  $0.25 \text{mm}$  の中にある山の数により、下記のように求めたものである。

$$[250(\mu)] / [250(\mu)] \text{ に含まれる山の数 } (\mu)$$

スリーブ表面の凹凸のピッチ  $P$  は、 $2 \sim 100 \mu$  が好ましく、より好ましくは  $10 \sim 80 \mu\text{m}$  であり、 $P$  が  $2 \mu$  未満であると、磁性トナー中の成分によるスリーブ汚染が増す傾向にあり、逆に  $P$  が  $100 \mu$  を超える場合であると、スリーブ上のトナーコートの均一性が低下する傾向にある。スリーブ表面の凹凸の表面粗さ  $d$  は  $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$  が好ましく、より好ましくは  $0.5 \sim 4 \mu\text{m}$  であり、 $d$  が  $5 \mu\text{m}$  を超える場合は、スリーブと潜像保持体との間に交番電圧を印加してスリーブ側から潜像面へ磁性トナーを飛翔させて現像を行う方式にあつては、凹凸部分に電界が集中して画像に乱れを生じる傾向となり、逆に  $d$  が  $0.1 \mu$  未満であると、スリーブ上のトナーコートの均一性が低下する傾向にある。

本発明の画像形成方法を実施する為に用いることができる具体的な装置の一例を第 7 図に示す。

感光体 30 上に静電潜像を形成する工程を説明す

る。一次帯電器 29 により感光体 30 を帯電させた後原稿 21 をハロゲンランプまたはケイ光灯 24 で照射しその反射光  $I_a$  をレンズ群 26 及び反射ミラー 25 によって感光体 30 上に結像させアナログ潜像を形成する。キイボード、外部機器より出力された電気信号、あるいは、原稿より得られる画像情報を、画像処理部 33 にて処理された電気信号をレーザースキャナ 27 に入力し、レーザ光  $I_b$  を感光体 30 上に照射し、デジタル潜像を形成する。

このようにして形成された潜像を、前述した現像工程を用い現像器 31 で同時に現像し、顕像化する。感光体 30 上に形成されたトナー像は、転写分離帯電器 35 で転写材 38 に転写後、転写材 38 を感光体 30 より分離し定着器 37 で定着させ画像を得る。感光体 30 はクリーナ部 33 で転写残トナーをクリーニングし前露光ランプ 28 で除電され繰り返し使用される。

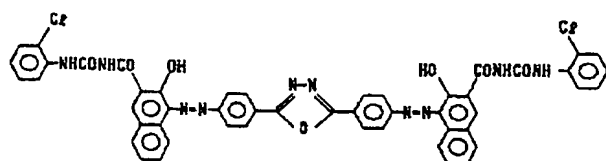
#### 〔実施例〕

以下本発明を実施例により具体的に説明する。以下の配合における部数はすべて重量部である。

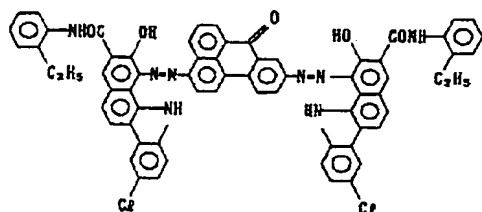
#### 実施例 1

画像形成に使用した画像形成装置を第 7 図を参照しながら説明する。

使用した感光ドラム 30 について説明する。酸化アンチモン 10% 含有する酸化スズを酸化チタンに対して 75% になるように被覆した導電性粉体 100 部をレゾール系フェノール樹脂 100 部、メタノール 30 部、メチルセロソルブ 100 部より成る溶液に加え、ボールミルで十分に分散させた塗料を  $80 \phi \times 360 \text{mm}$  のアルミニウムシリンダーである基体上に浸漬塗布し、 $140^\circ\text{C}$  で、30 分加熱硬化させ  $20 \mu$  の導電性下引き層を設けた。この上にポリアミド樹脂 [4 元-ナイロン (6-66-610-12)] 1 部および 8-ナイロン樹脂 (メトキシメチル化 6 ナイロン、メトキシ化率約 30%) 3 部をメタノール 50 部及びブタノール 40 部から成る溶剤に溶解させた塗液を浸漬塗布して  $0.5 \mu$  厚の中間層を設けた。式 (1) に示すジスアゾ顔料 2.5 部及び式 (5) に示すジスアゾ顔料 1.0 部

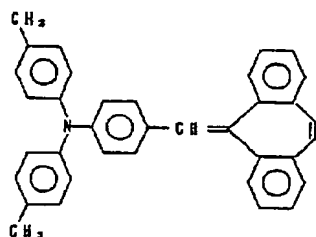
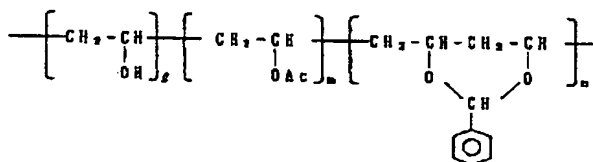


... (1)



... (5)

ポリビニルベンザール樹脂



... (6)

を溶解した溶液を上記電荷発生層上に塗布し、120℃で1時間熱風乾燥して25μm厚の電荷輸送層を形成した。

このようにして得られた感光体30を画像形成装置に装着した。

この感光体の分光感度を第8図に示した。測定はペーパーアナライザSP-428(川口電機製作所製)を用いた。レーザースキャナ27は780nmの半導体レーザーを用い感光体上にスポット径100μmで254-DPIの走査線密度になるように設定した。

一次帯電器29でV<sub>0</sub>部の電位を-700Vとし原稿

( $\bar{M}_n = 85,000$ , ベンザール化度80) 2部及びシクロヘキサノン100部を1φガラスビーズを用いサンドミルで2時間分散した。この分散液にテトラヒドロフラン40~80部及びメチルエチルケトン40~80部を適宜加えて希釈して塗工液とし、中間層上に塗布し80℃にて10分乾燥をして250mg/m<sup>2</sup>の重量換算による膜厚を有する電荷発生層を形成した。

次いでビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂( $\bar{M}_n 22,000$ )10部、含フッ素樹脂粉体としてポリテトラフルオロエチレン粉体5部、モノクロルベンゼン40部及びTBF 15部と共にステンレス製ボールミルで50時間分散し、得られた分散液に、電荷輸送物質として式(8)に示すスチルベン化合物10部

(以下余白)

白部からのハロゲンランプの照射光の反射光I<sub>A</sub>の光量を1.5μx・secとしてV<sub>L</sub>部の電位を-200Vとなる様に設定した。レーザー出力を1.1μJ/cm<sup>2</sup>としてV<sub>L</sub>部の平均電位が-200Vとなる様に設定した。以上の工程によりアナログ潜像、デジタル潜像を感光体30上に形成することができる。

第5図を参照しながら現像条件を説明する。

磁性トナーは、ステンレス製円筒スリーブ2の表面上に磁性ブレード1aを介して薄層に塗布され、スリーブ2とブレード1aの間隙は約250μmに設定して、厚さ約90μmのトナー層を形成した。スリーブ2は磁界発生手段として固定磁石4を有し、前述した負荷電性潜像を有する有機光導電性層を具備する感光ドラム9と近接する現像領域におけるスリーブ表面近傍では磁界1000ガウスを固定磁石4は形成している。矢印の方向に回転する感光ドラム9とスリーブ2の最近接距離は約300μmに設定した。感光ドラム9とスリーブ2との間で、交流バイアス1000Hz/1350V<sub>pp</sub>及び直流バイアス250Vを相乗して印加した。

トナー担持体はステンレススリーブ(SUS 304)の表面を、不定形粒子として#300のカーボランダムを用い、吹きつけノズル径7φ距離100mm、エア圧4 kg/cm<sup>2</sup>、2分間の条件で、ブラスト処理を行った。

以上のような現像装置を用い前述の潜像を顕像化させ感光体30上のトナー像を転写材上に転写し、定着した後、画像を得た。

次に本発明に係る画像評価方法を述べる。

アナログ画像において、細線再現性は次に示すような方法によって測定を行った。正確に幅100μmとした細線のオリジナル原稿を、適正なる複写条件でコピーした画像を測定用サンプルとし、測定装置として、ルーゼックス450 粒子アナライザーを用いて、拡大したモニター画像から、インジケーターによって線幅の測定を行う。このとき、線幅の測定位置はトナーの細線画像の幅方向に凹凸があるため、凹凸の平均的線幅をもって測定点とする。これより、細線再現性の値(%)は、下記式によって算出する。

ン(100μm)を4本形成したものからアナログ画像の場合と同様にして値を下記式によって算出する。

$$\frac{\text{測定より求めた複写画像の線幅}}{100\mu\text{m}} \times 100$$

ドット表現は次に示す方法によって測定を行った。1ドット、2ドット、3ドット、4ドットで構成される市松模様の潜像を感光体上にレーザーで形成させ得られる画像を測定サンプルとした。このサンプルを拡大鏡(10倍)にて観察し、市松模様の明確に確認できる画像のドット数をもってドット表現とする。この数字が小さいほどドット表現が優れていることを示す。

画像形成試験では、以下の方法によりデジタル画像とアナログ画像を同時に得られるようにした。オリジナル原稿中にベタ黒部を設け、感光体上に形成されるベタ黒部にレーザーでデジタル潜像を形成させた。このようにして得られるアナログ潜像とデジタル潜像を現像し、顕像化させ、アナログ部とデジタル部をもつ画像を得た。

$$\frac{\text{測定より求めた複写画像の線幅}}{\text{オリジナルの線幅}(100\mu\text{m})} \times 100$$

解像力の測定は次の方法によって行った。線幅および間隔の等しい5本の細線よりなるパターンで、1mmの間に2.8, 3.2, 3.6, 4.0, 4.5, 5.0, 5.6, 6.3, 7.1 又は8.0 本あるように描かれているオリジナル画像をつくる。この10種類の線画像を有するオリジナル原稿を適正なる複写条件でコピーした画像を、拡大鏡にて観察し、細線間が明確に分離している画像の本数(本/mm)をもって解像力の値とする。

この数字が大きいほど、解像力が高いことを示す。

デジタル画像においてライン表現、解像度は次に示す方法によって測定を行った。

1ドット、1スペースのライン(100μm)が5本形成されるようにレーザーで感光体に潜像をつくり得られる画像を測定サンプルとした。解像度はこの5本/mmのラインの解像力により評価した。また、ライン表現は1ドット、2スペースのライ

磁性トナーは次のようにして作成した。

|   |     |
|---|-----|
| スチレン-ブチルアクリレート                                | 90部 |
| ジビニルベンゼン共重合体<br>(重合モノマ重量比80/19.5/0.5, 固相 32万) |     |
| スチレン-ブタジエン                                    | 10部 |
| ジビニルベンゼン共重合体<br>(重合モノマ重量比80/19.5/0.5, 固相 40万) |     |
| 磁性酸化鉄(平均粒径0.2μm)                              | 70部 |
| ニグロシン   | 2部  |
| 低分子量エチレン-プロピレン共重合体                            | 4部  |

上記材料をブレンダーでよく混合した後、150℃に設定した2軸混練押出機にて混練した。得られた混練物を冷却し、カッターミルにて粗粉碎した後、ジェット気流を用いた微粉碎機を用いて微粉碎し、得られた微粉碎粉を固定壁型風力分級機で分級して分級粉を生成した。さらに、得られた分級粉をコアンダ効果を利用した多分割分級装置(日鉄鉱業社製エルボジェット分級機)で超微粉及び粗粉を同時に厳密に分級除去して正帯電性黒色微粉体(磁性トナー)を得た。この磁性トナーの粒度分布を第1表に示す。

得られた黒色微粉体の磁性トナー100部に正荷電性疎水性乾式シリカ(BET比表面積 $200\text{m}^2/\text{g}$ ) 0.8部を加え、ヘンシェルミキサーで混合した。

前述した画像形成装置にこの磁性トナーを投入し画出し試験を実施した。この試験を5000回繰り返し行った結果を、アナログ画像部を第2表にデジタル画像部を第3表に示す。

これらの表からも明らかな様にアナログ部、デジタル部ともかぶりのない良好な画像が得られライン表現、網点表現、階調性にも優れていた。ドラムの表面電位と画像濃度の関係を第9図に示す。これは、グレースケールを用いハログゲンランプの照度を調整しドラム上に種々の電荷を載せ、その部位の表面電位を測定する。そして各々の電位を現像し画像濃度を求めた。

#### 実施例2及び3

実施例1で使用した磁性トナーの代わりに磁性体の添加量の変更及び微粉砕分級条件をコントロールすることによって第1表に示すような粒度

分布をもつ正帯電性磁性トナーを用いる以外は実施例1と同様にして画出し試験を行った。その結果を第2表及び第3表に示すがアナログ画像、デジタル画像共、鮮明な画像が得られた。

#### 実施例4

|   |      |
|---|------|
| スチレン-ブチルアクリレート<br>-ジビニルベンゼン共重合体<br>(重合モノマ重量比75.0/24.0/1.0, $\bar{M}_w$ 35万) | 100部 |
| 磁性酸化鉄   | 80部  |
| ニグロシン   | 3部   |
| 低分子量エチレン-プロピレン共重合体  | 4部   |

上記材料を用い実施例1と同様にして得た正帯電性磁性トナーの粒度分布を第1表に示す。

さらに実施例1と同様に正荷電性疎水性シリカを外添をした。

実施例1の画像形成装置に於いて磁性トナー担持体のスリーブを以下に示すものを用いる以外は、同様の装置で画出し試験を行った。

ステンレススリーブ(SUS 304)の表面を、定形粒子として80%以上の直径が $53\sim 62\mu\text{m}$ のガラス

ビーズを用い、吹きつけノズル径 $7\phi$ 距離 $100\text{mm}$ 、エア圧 $4\text{kg}/\text{cm}^2$ 、2分間の条件で、ブラスト処理を行い、複数の球状痕跡窪みの直径Rが $63\sim 82\mu\text{m}$ である凹凸を形成させた。このスリーブ表面の凹凸のピッチPは $33\mu$ であり表面粗さdは $2.0\mu$ であった。

その結果を第2表、第3表に示す。

この表からも明らかな様にかぶりがなく濃度の高い画像が得られ、画質的にも優れたものであった。

#### 実施例5及び6

実施例4で用いた原材料を使用し、磁性体量、微粉砕分級条件をコントロールすることによって第1表に示すような粒度分布をもつ正帯電性磁性トナーを用いる以外は実施例4と同様にして画出し試験を行った。その結果を第2表及び第3表に示す。アナログ画像、デジタル画像とも優れた画質のものであった。

#### 比較例1

実施例1で用いた磁性トナーに於いて磁性酸化

鉄を80部とする他は同じ材料を用い、同様の方法で第1表に示す粒度分布をもつ磁性トナーを得た。さらにこの磁性トナー100部に正荷電性疎水性乾式シリカ(BET  $200\text{m}^2/\text{g}$ )を0.4部加えヘンシェルミキサーで混合した。この磁性トナーを実施例1と同様の画出し試験を行った結果を第2表及び第3表に示す。

ライン表現、ドット表現、解像度に劣り、デジタル画像部にはかぶりが見られアナログ画像部ではハーフトーンががさついていた。

#### 比較例2～4

実施例1～6で得られた粗砕品を使用し、微粉砕分級条件をコントロールすることによって第1表に示すような粒度分布をもつトナーを用いる以外は実施例4と同様な画出し試験を行った。

その結果を第2表及び第3表に示す。

比較例2ではデジタル部でのかぶり、

比較例3ではのりすぎによるライン、ドットのつぶれ、

比較例4ではかぶり、

良好な画像が得られなかった。

### 比較例 5

実施例 4 の画像形成装置に於いて感光ドラムとして以下のものを装着した。実施例 4 の感光ドラムで (1) 式に示す化合物を除く他は、同様の方法で感光ドラムを作成した。この画像形成装置に実施例 4 で用いた磁性トナーを投入し画出し試験をした結果を第 2 表及び第 3 表に示す。

アナログ部の感度が取れず良好な画像が得られなかったが、デジタル部は問題なかった。

上述の実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 4 の物性を第 4 表に示し、現像特性を第 5 表に示す。

(以下余白)

第 2 表 アナログ画像評価値

|       | 初 期  |     |     |          |            | 5000 枚 目 |     |     |          |            |
|-------|------|-----|-----|----------|------------|----------|-----|-----|----------|------------|
|       | 濃度   | カブリ | 解調性 | 細線再現 (%) | 解像度 (本/mm) | 濃度       | カブリ | 解調性 | 細線再現 (%) | 解像度 (本/mm) |
| 実施例 1 | 1.32 | ○   | ○   | 106      | 5.8        | 1.36     | ○   | ○   | 107      | 5.6        |
| " 2   | 1.34 | ○   | ○   | 105      | 6.3        | 1.37     | ○   | ○   | 106      | 6.3        |
| " 3   | 1.30 | ○   | ○   | 101      | 7.1        | 1.31     | ○   | ○   | 102      | 7.1        |
| " 4   | 1.38 | ○   | ○   | 103      | 8.3        | 1.42     | ○   | ○   | 105      | 8.3        |
| " 5   | 1.35 | ○   | ○   | 100      | 6.3        | 1.39     | ○   | ○   | 103      | 6.3        |
| " 6   | 1.32 | ○   | ○   | 104      | 7.1        | 1.35     | ○   | ○   | 102      | 7.1        |
| 比較例 1 | 1.33 | ○   | △   | 110      | 4.5        | 1.31     | ○   | △   | 150      | 4.0        |
| " 2   | 1.25 | ○   | ○   | 115      | 4.0        | 1.28     | ○   | ○   | 120      | 4.0        |
| " 3   | 1.36 | ○   | △   | 112      | 5.8        | 1.41     | ○   | △   | 118      | 4.5        |
| " 4   | 1.27 | △   | ○   | 105      | 6.3        | 1.22     | △   | ○   | 106      | 6.3        |
| " 5   | 1.37 | ×   | ×   | 103      | 5.6        | —        | —   | —   | —        | —          |

○: 優 △: 可 ×: 不可

第 3 表 デジタル画像評価値

|       | 初 期  |     |       |           |     | 5000 枚 目 |     |       |           |     |
|-------|------|-----|-------|-----------|-----|----------|-----|-------|-----------|-----|
|       | 濃度   | カブリ | ドット表現 | ライン表現 (%) | 解像度 | 濃度       | カブリ | ドット表現 | ライン表現 (%) | 解像度 |
| 実施例 1 | 1.32 | ○   | 1     | 110       | ○   | 1.35     | ○   | 1     | 111       | ○   |
| " 2   | 1.35 | ○   | 1     | 107       | ○   | 1.37     | ○   | 1     | 105       | ○   |
| " 3   | 1.30 | ○   | 1     | 102       | ○   | 1.31     | ○   | 1     | 104       | ○   |
| " 4   | 1.37 | ○   | 1     | 105       | ○   | 1.41     | ○   | 1     | 108       | ○   |
| " 5   | 1.36 | ○   | 1     | 106       | ○   | 1.40     | ○   | 1     | 106       | ○   |
| " 6   | 1.31 | ○   | 1     | 103       | ○   | 1.36     | ○   | 1     | 105       | ○   |
| 比較例 1 | 1.34 | △   | 2     | 140       | ×   | 1.30     | △   | 2     | 155       | ×   |
| " 2   | 1.25 | ×   | 2     | 120       | △   | 1.27     | △   | 2     | 130       | ×   |
| " 3   | 1.39 | ○   | 2     | 115       | ○   | 1.40     | ○   | 2     | 120       | △   |
| " 4   | 1.25 | ×   | 1     | 103       | ○   | 1.23     | ×   | 1     | 109       | ○   |
| " 5   | 1.37 | ○   | 1     | 106       | ○   | —        | —   | —     | —         | —   |

○: 優 △: 可 ×: 不可

第 1 表

|       | シリカ量<br>重量部 | 磁性体量<br>重量部 | 粒 度 分 布            |                                    |                             |                  |
|-------|-------------|-------------|--------------------|------------------------------------|-----------------------------|------------------|
|       |             |             | 5 $\mu$ m以下<br>個数% | 5 $\mu$ m以上<br>10 $\mu$ m以下<br>個数% | 8 $\sim$ 0.7 $\mu$ m<br>個数% | 体積平均径<br>$\mu$ m |
| 実施例 1 | 10          | 0.6         | 29.3               | 0.5                                | 26.2                        | 9.23             |
| " 2   | 80          | 0.8         | 30.1               | 0.2                                | 20.5                        | 8.49             |
| " 3   | 90          | 0.8         | 58.4               | 0.0                                | 1.5                         | 5.52             |
| " 4   | 80          | 0.8         | 22.1               | 0.0                                | 7.2                         | 6.41             |
| " 5   | 80          | 0.6         | 38.6               | 0.0                                | 12.9                        | 7.26             |
| " 6   | 90          | 0.8         | 61.6               | 0.0                                | 7.8                         | 6.12             |
| 比較例 1 | 60          | 0.4         | 8.9                | 5.1                                | 57.7                        | 11.37            |
| " 2   | 70          | 0.6         | 15.3               | 6.3                                | 28.0                        | 9.89             |
| " 3   | 80          | 0.8         | 6.6                | 0.0                                | 37.4                        | 8.66             |
| " 4   | 80          | 0.6         | 65.5               | 1.0                                | 12.0                        | 8.28             |

第 4 表

|       | 摩擦帯電量<br>( $\mu\text{C/g}$ ) | 真密度<br>$\text{g/cm}^3$ | 磁 気 特 性               |                       |               |  |
|-------|------------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------|--|
|       |                              |                        | $\sigma_r$<br>(emu/g) | $\sigma_s$<br>(emu/g) | $H_c$<br>(Oe) |  |
| 実施例 1 | 11.7                         | 1.47                   | 1.3                   | 25                    | 50            |  |
| " 2   | 12.1                         | 1.52                   | 1.5                   | 20                    | 60            |  |
| " 3   | 13.4                         | 1.59                   | 1.7                   | 20                    | 51            |  |
| " 4   | 10.5                         | 1.53                   | 2.8                   | 25                    | 90            |  |
| " 5   | 11.2                         | 1.53                   | 2.6                   | 25                    | 91            |  |
| " 6   | 12.6                         | 1.56                   | 3.2                   | 27                    | 91            |  |
| 比較例 1 | 12.3                         | 1.42                   | 1.2                   | 21                    | 49            |  |
| " 2   | 8.8                          | 1.46                   | 2.4                   | 23                    | 80            |  |
| " 3   | 13.6                         | 1.52                   | 2.8                   | 25                    | 91            |  |
| " 4   | 11.7                         | 1.54                   | 2.7                   | 28                    | 90            |  |

第 5 表

|       | 初 期       |       |           |           | 5000 枚 目  |       |           |           |
|-------|-----------|-------|-----------|-----------|-----------|-------|-----------|-----------|
|       | $V_{H-L}$ | $D_H$ | $V_{H-D}$ | $V_{L-D}$ | $V_{H-L}$ | $D_H$ | $V_{H-D}$ | $V_{L-D}$ |
| 実施例 1 | 90        | 0.060 | 50        | 310       | 90        | 0.062 | 40        | 300       |
| " 2   | 90        | 0.065 | 70        | 290       | 80        | 0.078 | 60        | 260       |
| " 3   | 90        | 0.073 | 70        | 300       | 90        | 0.089 | 70        | 280       |
| " 4   | 70        | 0.075 | 50        | 260       | 80        | 0.070 | 50        | 240       |
| " 5   | 70        | 0.072 | 40        | 260       | 70        | 0.076 | 40        | 250       |
| " 6   | 80        | 0.067 | 50        | 290       | 80        | 0.071 | 50        | 280       |
| 比較例 1 | 120       | 0.110 | 50        | 280       | 120       | 0.115 | 150       | 370       |
| " 2   | 150       | 0.080 | 60        | 340       | 120       | 0.080 | 50        | 300       |
| " 3   | 70        | 0.112 | 40        | 220       | 80        | 0.121 | 40        | 210       |
| " 4   | 150       | 0.077 | 70        | 350       | 170       | 0.082 | 30        | 370       |

## 実施例 7

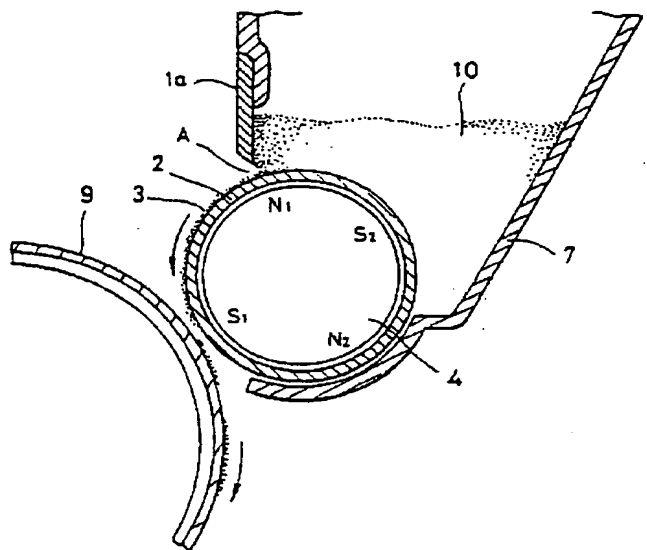
ビスアゾ顔料 (5) のかわりに、ビスアゾ顔料 (3) を使用して感光ドラムを生成することを除いて実施例 1 と同様にして、潜像を現像したところ、実施例 1 と同様な良好な結果が得られた。

## 4. 図面の簡単な説明

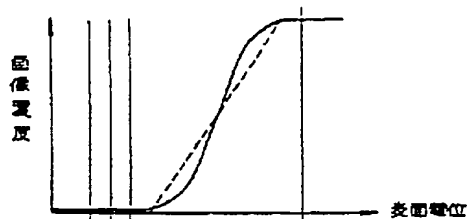
第 1 図は、磁性ブレードを使用した現像装置の断面図を示し、第 2 図、第 3 図、第 4 図は画像濃度と感光体表面の電位の関係の説明図を示し、第 5 図は、本発明に係る現像装置の概略の説明図を示し、第 6 図は、表面粗さとピッチの定義説明図を示し、第 7 図は本発明に係る画像形成装置の概略の説明図を示し、第 8 図は本発明に係る感光ドラムの分光感度を示し、第 9 図は本発明に係る画像形成装置に於いて得られる、画像濃度と感光ドラムの表面電位の関係をプロットしたグラフを示す。

出願人 キヤノン株式会社  
 代理人 豊 田 善 雄  
 " 瀬 辺 敬 介

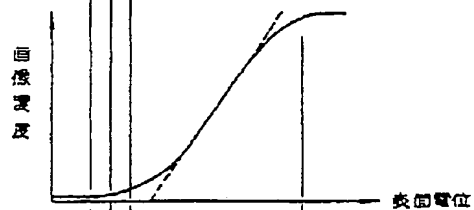
第 1 図



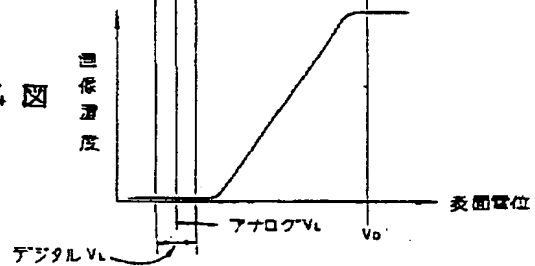
第2図



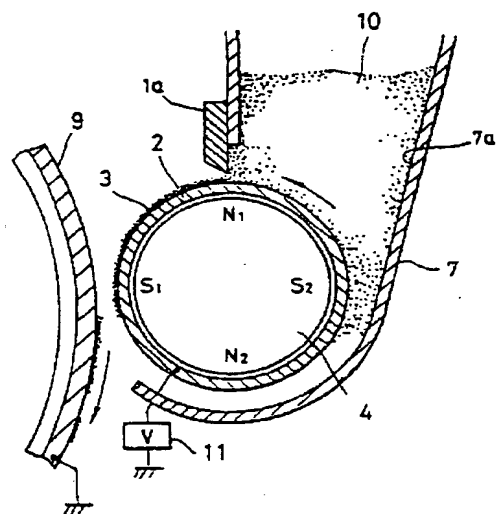
第3図



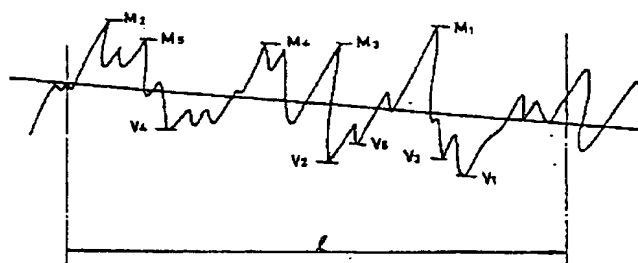
第4図



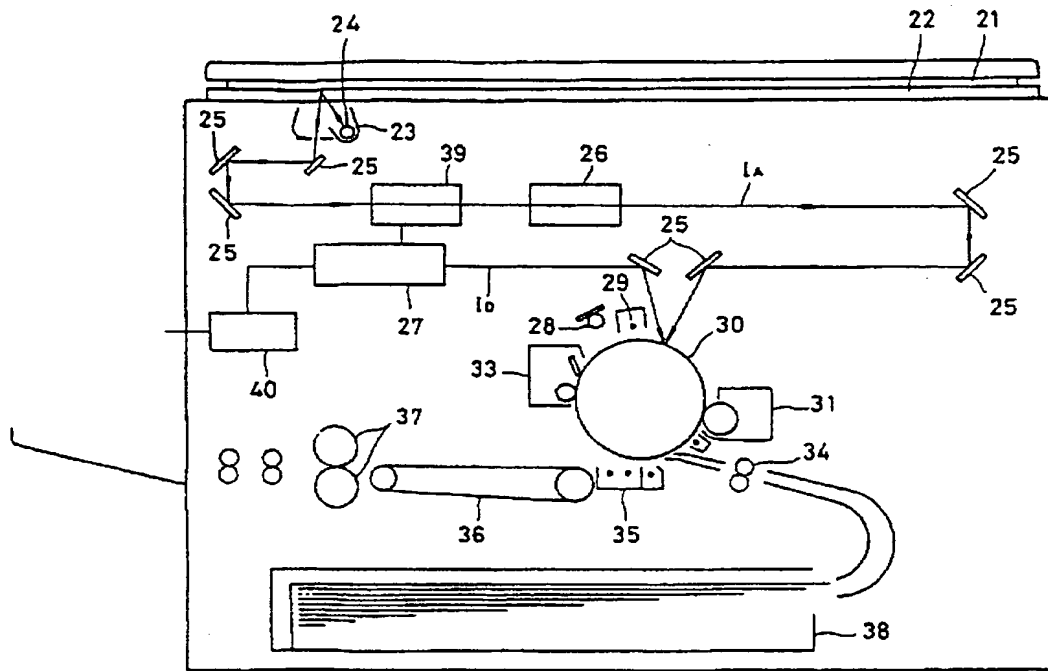
第5図



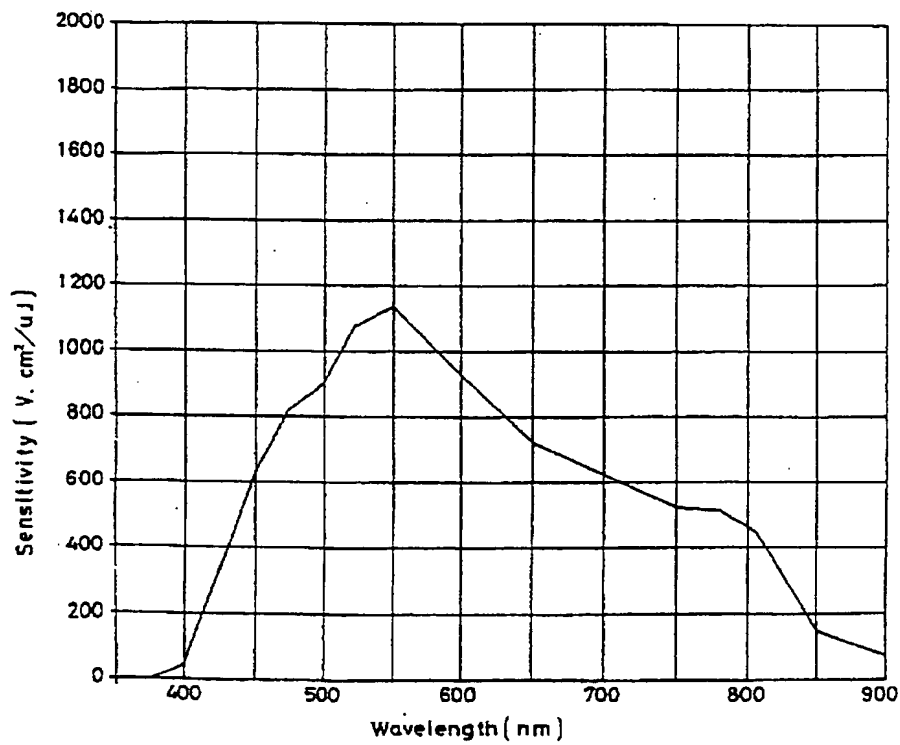
第6図



第7図



第8図





第9図  
表面電位と画像速度

